

ESPACIAMIENTOS DENDRÍTICOS SECUNDARIOS VERSUS RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ACEROS 316

SECONDARY DENDRITIC ARM SPACING VERSUS CORROSION RESISTANCE ON 316 STAINLESS STEELS

M.M. Covinich ², A.M. Derna ², J.R.A. Gimenez ², C. M. Mendez ², A.E. Ares ^{1,2*}

¹ CONICET.

² Instituto de Materiales de Misiones, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones. Félix de Azara 1552. 3300 Posadas-Misiones.
aares@fceqyn.unam.edu.ar

Recibido: 15/15/13 – Aprobado: 02/08/13

Las aleaciones presentan una macroestructura característica que se forma a partir del proceso de solidificación de solidificación direccional, consistente en tres tipos principales de estructuras de granos: columnar, equiaxial, y una zona de transición de columnar a equiaxial (TCE). También se forma una microestructura dendrítica como forma de cristalización. Estas estructuras hacen que las aleaciones tipo acero 316 presenten modificaciones en las características mecánicas y en la resistencia a la corrosión. Con el objeto de estudiar la resistencia a la corrosión en los aceros en el presente trabajo se utilizaron probetas de diferente composición, a las cuales se les realizaron ensayos de polarización potenciodinámica cíclica para cada tipo de estructura (columnar, equiaxial y con TCE). A continuación se reveló la microestructura de cada probeta y se midieron los espaciamientos dendríticos secundarios. La mayor resistencia a la corrosión fue observada en las estructuras columnar y con TCE, mientras que la estructura equiaxial fue la más susceptible en la mayoría de los casos. Se encontraron mayores valores de espaciamientos dendríticos en la zona equiaxial de las probetas.

Palabras Claves: acero, estructura, resistencia a la corrosión.

The alloys exhibit a characteristic macrostructure formed during directional solidification process, which is consisting of three main types of grain structures: columnar, equiaxed, or with the columnar-to-equiaxed transition (CET). A dendritic structure it's also formed as a type of crystallization. These structures make alloys like 316 stainless steels to present modifications on mechanical properties and corrosion resistance. In order to study the corrosion resistance on stainless steel, samples of different compositions were used, and polarization tests were conducted on each type of structure (columnar, equiaxed and CET). Microstructure of each sample was revealed and secondary dendritic arm spacing was measured. Columnar and CET structures were the most resistant to localized corrosion, whereas equiaxed structure was the most susceptible to corrosion. This structure presented the higher values of secondary dendritic arm spacing.

Key Words: steel, structure, corrosion resistance.

* Autores a quién debe dirigirse la correspondencia

I. INTRODUCCIÓN

En la elección de los aceros inoxidables austeníticos, entre ellos el 316, se encuentra su excelente resistencia a la corrosión [1], especialmente cuando se trata de corrosión por picaduras o generalizada.

Entre los elementos que producen este tipo de corrosión, el más conocido es el cloro, presente en el mar, en ambientes marinos y en agua potable.

Para mejorar el desempeño del acero inoxidable, se introduce en la aleación molibdeno, que resulta beneficioso frente a la corrosión en medios con cloruros [2]. Además, mejora la pasividad en estos materiales [3]. En cambio, el manganeso tiene un efecto perjudicial en la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables en 3,5% de NaCl [4].

Con relación a la solidificación del material, a partir del proceso de solidificación direccional se forman principalmente tres tipos de estructuras: columnar,

equiaxial, y la zona de transición columnar a equiaxial (TCE), que componen la macroestructura final.

También como resultado de ese proceso, tiene lugar el crecimiento dendrítico, que es la forma más común de cristalización en aceros, estando las dendritas formadas por brazos primarios, secundarios y terciarios [5].

Dichas estructuras resultan determinantes en las propiedades del producto final, las características mecánicas y la resistencia a la corrosión.

Con relación a ello, los resultados preliminares obtenidos en las aleaciones Zn-Al [6-7] sirven de base para continuar con la presente investigación. En aceros 316L, Ares y col. [8] investigaron la evolución de la microestructura dendrítica durante la solidificación de acero 316L, correlacionando los resultados con expresiones matemáticas disponibles en la literatura para predecir el espaciamiento dendrítico secundario.

Este trabajo tiene como objetivo general estudiar la influencia de la variación de la estructura (equiaxial, columnar y con transición de columnar a equiaxial-TCE) en la resistencia a la corrosión del acero inoxidable 316, en solución acuosa al 3% NaCl (pH = 5,5), a temperatura ambiente, así como investigar la relación entre la resistencia a la corrosión y el espaciamiento dendrítico secundario del material.

II. MÉTODOS

Las probetas fueron obtenidas mediante solidificación unidireccional, empleando un horno de resistencias, del tipo cilíndrico y de disposición vertical, con extracción de calor desde la base promoviendo la solidificación del material en forma ascendente. Se utilizaron cuatro composiciones diferentes (ver Tabla I), y fueron denominadas probeta C, D, A y F.

TABLA I. COMPOSICIÓN DE LAS PROBETAS (% EN PESO)

Elemento	Probeta			
	C (316 L)	D (316 L)	A (316)	F (316)
C	0.03	0.03	0.08	0.08
Si	1.00	1.00	1.00	1.00
Mn	2.00	0.50	2.00	2.00
P	0.045	0.045	0.045	0.045
S	0.030	0.030	0.030	0.030
Cr	18.00	18.00	18.00	18.00
Ni	14.00	14.00	10.00	10.00
Mo	8.00	3.00	2.00	8.00

Luego de la solidificación, las probetas fueron cortadas en la dirección axial; se lijaron hasta granulometría de CSi #1200, se lavaron con agua desmineralizada y se secaron mediante flujo natural de aire. A continuación se realizó un ataque químico para revelar la macroestructura, identificando en cada probeta las tres zonas de estructuras columnar,

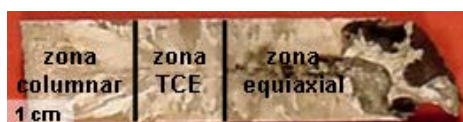


Figura 1. Probeta de acero indicando la posición de las estructuras de solidificación.

equiaxial y con TCE (Figura 1).

De cada una de las probetas reveladas se cortaron tres pequeñas muestras correspondientes a las diferentes estructuras de solidificación.

Las muestras así obtenidas se emplearon como los electrodos de trabajo, posicionados longitudinalmente y luego transversalmente respecto del electrodo de referencia.

Se realizaron curvas de polarización potenciodinámica cíclica (ver Figura 2). siguiendo la Norma ASTM G61-86, mediante un potenciostato modelo LYP M7.

Se empleó una celda electroquímica de tres electrodos y una solución de NaCl al 3% como electrolito, a temperatura ambiente, removiendo el



Figura 2. Celda electroquímica (izq.) conectada al potenciostato (der.)

oxígeno presente en la celda mediante una corriente de nitrógeno. Se utilizó un electrodo de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia, y una lámina de platino como contraelectrodo.

En la Figura 3 pueden verse los tres electrodos sumergidos en el electrolito. Dicho ensayo fue



Figura 3. Electrodos posicionados en la celda. De izquierda a derecha: electrodo de referencia con el capilar de Luggin, electrodo de trabajo con la probeta en estudio, y contraelectrodo de platino.

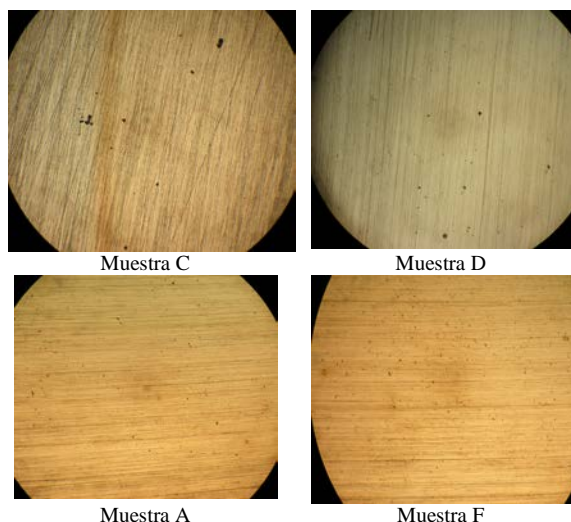


Figura 4: Superficie de las probetas luego de ser sometidas a ensayos de polarización potenciodinámica cíclica en solución al 3% de NaCl (aumento 100x)

realizado para cada muestra obtenida anteriormente.

Una vez finalizados los ensayos electroquímicos, las probetas fueron examinadas a simple vista y mediante el microscopio óptico metalográfico. Se

tomaron fotografías representativas de los productos de corrosión, que pueden verse en la Figura 4: se observa en ella que los pits formados en la superficie de las probetas fueron pequeños, poco numerosos y se encontraban en el seno de las probetas, siendo los de las muestras A y F los más diminutos.

Luego, las muestras fueron nuevamente lijadas y pulidas hasta obtener un acabado especular. Se realizó un ataque químico para revelar la microestructura, la cual fue observada mediante un microscopio óptico.

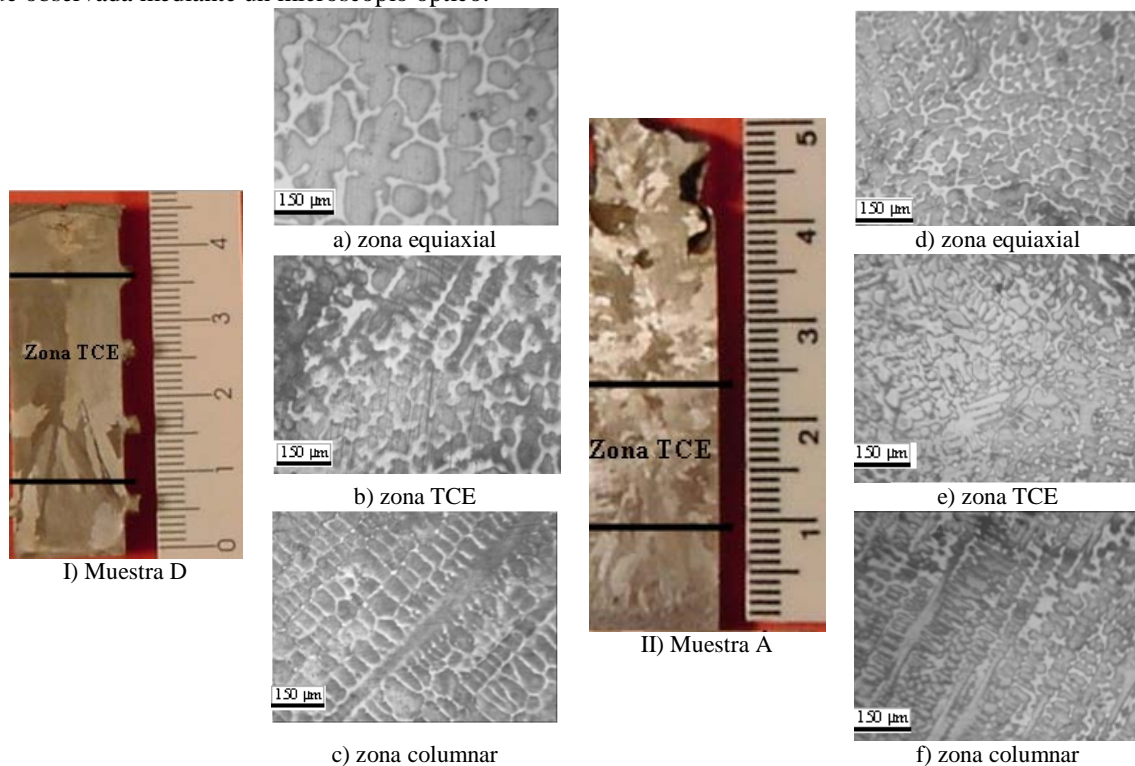


Figura 5: Microestructuras obtenidas en la solidificación del acero 316 y 316L.
I) y II) Macrografías; a)-f) Micrografías.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

Medición de las curvas de polarización potenciodinámica cíclicas

En la Figura 6 se presentan las curvas de polarización obtenidas en una solución al 3% de NaCl para la muestra F; en ella puede verse que los potenciales de corrosión y de picado son similares para la misma probeta posicionada longitudinalmente y luego transversalmente respecto al electrodo de referencia.

En la Figura 7 se presentan diferencias entre las curvas obtenidas para las cuatro muestras ensayadas: las muestras de acero 316L (C y D) tuvieron un comportamiento distinto a las muestras de acero 316 (A y F).

Comparando las diferencias entre el potencial de corrosión y el potencial de picado en cada caso,

Con la ayuda del programa de procesamiento de imágenes *TSView*, se obtuvo el valor del espaciamiento dendrítico secundario λ_2 para cada muestra, promediando 15 medidas en cada zona.

En la Figura 5 pueden verse las micrografías obtenidas para cada estructura de solidificación, en las probetas D y A.

se observó que las probetas correspondientes al grupo de los aceros 316, tanto las posicionadas longitudinalmente como las transversales, presentaron valores que superaban a los hallados para las probetas de acero 316L. En la Tabla II pueden verse algunos valores obtenidos.

La mayor capacidad de repasivación fue observada en las aleaciones con mayor contenido de molibdeno, mientras que las muestras con menor concentración de Mo, presentaron baja capacidad de repasivación, favoreciendo la formación de pits.

De las probetas de acero 316L, la probeta C fue capaz de repasivarse, además de tener una zona de pasividad bien marcada. Sin embargo, fueron las probetas de acero 316 las que presentaron los valores más altos de potencial de picado, siendo la probeta F la que tuvo un mejor desempeño.

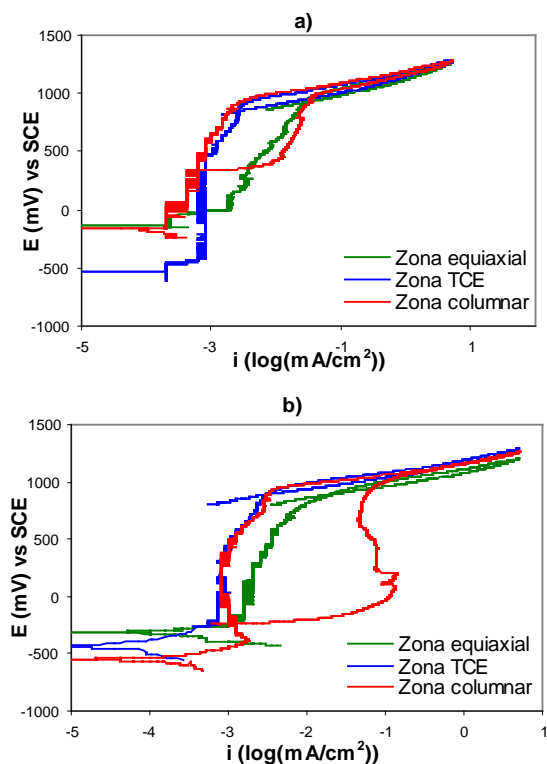


Figura 6: Curvas de polarización potenciodinámica cíclica de las muestras obtenidas a partir de la probeta F en solución al 3% de NaCl a) posicionadas longitudinalmente con respecto al electrodo de referencia. b) posicionadas transversalmente con respecto al electrodo de referencia.

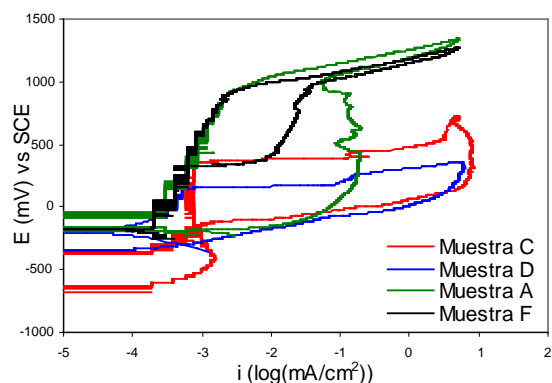


Figura 6: Curvas obtenidas a partir de ensayos de polarización potenciodinámica cíclica en solución al 3% de NaCl para las muestras C, D, A y F. Fueron utilizados los electrodos de trabajo posicionados longitudinalmente respecto al electrodo de referencia, y corresponden a la estructura columnar.

Medición del espaciamiento dendrítico secundario

Los espaciamientos dendríticos secundarios obtenidos a partir de las micrografías fueron graficados como una función de la distancia desde la base de la probeta (Figura 8), siguiendo el orden: zona columnar, zona con TCE y zona equiaxial.

Los mayores valores de espaciamientos dendríticos secundarios se obtuvieron en la zona equiaxial en todas las aleaciones. En cambio, en las zonas con TCE los

valores de λ_2 fueron los menores valores hallados en los casos en que las aleaciones contenían 0,03% de

TABLA II. DIFERENCIAS HALLADAS ENTRE LOS POTENCIALES DE CORROSIÓN Y DE PICADO (mV)

	Posición	Estructura	Diferencia entre E_{picado} y $E_{\text{corrosión}}$
Probeta C	Longitudinal	equiaxial	828
		TCE	818
		columnar	1032
	Transversal	equiaxial	629
		TCE	661
		columnar	664
Probeta D	Longitudinal	equiaxial	457
		TCE	486
		columnar	346
	Transversal	equiaxial	560
		TCE	801
		columnar	491
Probeta A	Longitudinal	equiaxial	1372
		TCE	1034
		columnar	1031
	Transversal	equiaxial	1062
		TCE	1165
		columnar	1242
Probeta F	Longitudinal	equiaxial	1063
		TCE	1385
		columnar	1093
	Transversal	equiaxial	1126
		TCE	1301
		columnar	1494

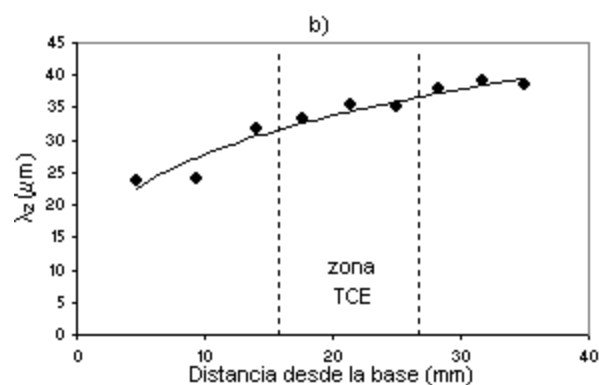
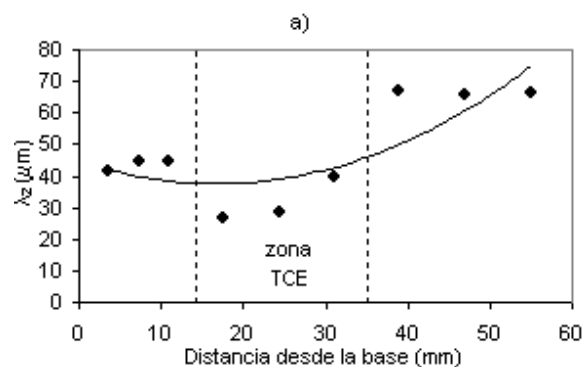


Figura 8: Variación del espaciamiento dendrítico secundario en función de la distancia, para las aleaciones de acero 316 y 316L. a) Probeta C; b) Probeta F.

carbono en su composición, y cercanos a los correspondientes a la estructura equiaxial, en las aleaciones con 0,08% de carbono en su aleación.

IV. CONCLUSIONES

1. La aleación correspondiente a la muestra C, de acero 316L presentó una zona de pasividad bien marcada y fue la única capaz de repasivarse, mientras que la muestra F, correspondiente al acero 316L, comenzó a sufrir corrosión por picado a potenciales mucho mayores que en las otras aleaciones.

2. La mayor resistencia a la corrosión fue observada en la estructura columnar y con TCE.

3. Los mayores valores de espaciamientos dendríticos secundarios se obtuvieron en la zona equiaxial en todas las aleaciones. En cambio, se observó un comportamiento no definido de los valores de λ_2 en las zonas columnar y con TCE.

V. AGRADECIMIENTOS

A.E. Ares agradece al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por proporcionar parte de la ayuda financiera para la realización del presente trabajo.

Referencias

- 1- Pero-Sanz Elorz, J.A, Aceros, Metalurgia Física, Selección y Diseño, Editoriales Dossat 2000, España, 2003, p 446-466.
- 2- A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, E. Matykina, Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions, Corrosion Science 50 (2008) 1796-1806.
- 3- Uhlig's Corrosion Handbook, Austenitic and Ferritic Stainless Steels, 2º ed., p. 601-628, EE.UU., 2000.
- 4- A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, E. Matykina, Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions, Corrosion Science 50 (2008) 1796-1806.
- 5- M.C. Flemings, Solidification Processing, McGraw Hill Book Co., New York, NY, 1947, p. 148.
- 6- A.E. Ares, L.M. Gassa, S.F. Gueijman, C.E. Schvezov, Correlation between thermal parameters, structures, dendritic spacing and corrosion behavior of Zn–Al alloys with columnar to equiaxed transition, Journal of Crystal Growth 310 (2008) 1355-1361.
- 7- W.R. Osorio, J.E. Spinelli, N. Cheung, A. García, Secondary dendrite arm spacing and solute redistribution effects of Al-10%Sn and Al-20%Zn alloys, Materials Science and Engineering A 420 (2006) 179-186.
- 8- A.E. Ares, R. Caram, C.T. Rios, C.E. Schvezov, Predicción del espaciamiento dendrítico secundario y terciario en probetas de acero 316L, CONAMET/SAM Simposio Materia, 2002.